

Mateusz Cichoń, Tomasz Lesiów

Katedra Analizy Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

e-mail: tomasz.lesiow@ue.wroc.pl

ZASADA DZIAŁANIA INNOWACYJNYCH OPAKOWAŃ INTELIGENTNYCH W PRZEMYSŁE ŻYWNOŚCIOWYM. ARTYKUŁ PRZEGLĄDOWY

Streszczenie: W artykule przedstawiono działanie opakowań inteligentnych. Sensory CO₂ oraz O₂, stosowane w opakowalnictwie MAP, oparte na barwnych reakcjach chemicznych, informują o szczelności opakowania i/lub świeżości i bezpieczeństwie produktu. Mechanizm zmiany barwy, oparty na reakcjach chemicznych i/lub mikrobiologicznych, jest stosowany we: wskaźnikach czasowo-temperaturowych w opakowaniach żywności wymagającej zachowania zaprogramowanych warunków temperatury w obrocie detalicznym i/lub w czasie przechowywania oraz w biosensorach służących do wykrywania mikrobiologicznego zanieczyszczenia żywności. Etykiety RFID stosowane w opakowaniach inteligentnych wykorzystują informacje elektroniczne w systemie bezprzewodowego transferu.

Słowa kluczowe: opakowania inteligentne, sensory gazów, wskaźniki TTI, biosensory, etykiety RFID.

1. Wstęp

Opakowania inteligentne są to innowacyjne opakowania wyposażone we wskaźniki monitorujące określone parametry atmosfery (powietrza) wewnątrz i na zewnątrz opakowania w celu dostarczenia informacji o stanie chronionego produktu. Takie opakowania – wysoko oceniane przez konsumentów w USA, Japonii, Korei Płd. i Australii oraz, od niedawna, w kilku państwach Europy Zachodniej – są w Polsce praktycznie nieznane i niespotykane.

Wyniki badań ankietowych wykazały, że stan wiedzy o opakowaniach inteligentnych w Polsce jest niewielki – aż 88% respondentów nie wiedziało, że są takie opakowania [Cichoń i Lesiów 2012]. Ponieważ opakowania inteligentne są przyszłościowym kierunkiem rozwoju opakowalnictwa żywności w Polsce i w najbliższych latach można spodziewać się ich komercyjnego sukcesu na polskim rynku, opracowania informujące o ich stosowaniu i zaletach są edukacyjnie wysoce pożądane. Należy założyć, że konsumenci poinformowani o roli opakowań inteligent-

nych w zapewnieniu jakości i bezpieczeństwa żywności z czasem wymuszą na producencie ich stosowanie. W większości dostępnych opracowań podawane są jedynie ogólne informacje wskazujące na przepisy prawne, rodzaje opakowań i firmy produkujące tego typu opakowania [Kozak i Cierpiszewski 2010; Kubera i in. 1999; Mała 2010; Nowacka i Niemczuk 2012; Sykut i in. 2013, Trzcńska 2007].

Informacje na temat zasad i/lub mechanizmów funkcjonowania opakowań inteligentnych są niewystarczające. Dlatego celem artykułu jest wypełnienie tej luki ze wskazaniem na proces dynamicznego doskonalenia technologii produkcji tych innowacyjnych opakowań.

2. Opakowania inteligentne – definicja, funkcje, systematyka

W ciągu minionych dwóch dekad popularność opakowań aktywnych (*active packaging*) spowodowała zmianę paradygmatu opakowalnictwa. Dotychczas pasywna funkcja ochronna opakowania, rozumiana jako bierna bariera chroniąca żywność przed szkodliwymi czynnikami zewnętrznymi, zastąpiona została ochroną aktywną [Yam i in. 2005]. Opakowania aktywne zdefiniowano jako systemy, które (w wyniku działań chemicznych, fizycznych i biologicznych) aktywnie zmieniają warunki panujące wewnątrz opakowania w celu przedłużenia okresu przydatności do spożycia oraz zachowania wyjściowej jakości i właściwości sensorycznych żywności [Han 2005].

Wprowadzenie innowacyjnego rozwiązania w formie opakowań aktywnych zainspirowało badaczy do dalszego nieszablonowego myślenia nad możliwością stworzenia całkowicie nowej kategorii opakowań. Przyczyniło się to do popularyzacji takich pojęć, jak: „opakowania inteligentne” (*intelligent packaging*) oraz „opakowania sprytne” (*smart packaging*).

W konfrontacji z tradycyjnymi i aktywnymi systemami opakowania żywności opakowania inteligentne wyróżniają się zdolnością do: uzyskania, przetworzenia i przekazania informacji oraz jej przechowania. Inteligentnym opakowaniem będzie więc takie, które wyposażone jest w funkcje umożliwiające śledzenie produktu w łańcuchu logistycznym lub monitorowanie środowiska wewnętrznego i zewnętrznego opakowania, a także umożliwiające komunikowanie się z konsumentem [Yam i in. 2005]. Opakowanie inteligentne może więc nie tylko monitorować jakość i bezpieczeństwo produktu, ale również przekazywać potencjalnemu konsumentowi lub producentowi informację o jego stanie. Pojawienie się inteligentnych systemów opakowaniowych przyczyniło się do kolejnej istotnej zmiany w dotychczasowym postrzeganiu opakowań, ponieważ przekształcają one tradycyjną funkcję komunikacyjną opakowania w funkcję komunikacji inteligentnej [Yam i in. 2005].

Opakowanie, jako integralna składowa produktu, w łańcuchu dostaw (podczas obrotu hurtowego i/lub detalicznego) przemieszcza się wraz z nim i jest poddawane działaniu tych samych czynników zewnętrznych. Stanowi więc najlepszy nośnik informacji o stanie zapakowanego produktu. Unikalność opakowań inteligentnych jest

Opakowania aktywne		Opakowania inteligentne	
Ochrona		Komunikacja	
Przechowywanie		Poręczność	

Rys. 1. Innowacyjny model funkcji opakowań i umiejscowienie w nim systemów aktywnych i inteligentnych

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Yam i in. 2005].

pochodną ich zdolności i predyspozycji do komunikacji; unikalność opakowań aktywnych jest z kolei wynikiem ich ulepszonej funkcji ochronnej (rys. 1).

Podstawowymi rodzajami opakowań inteligentnych są dwa systemy. Jeden oparty jest na pomiarze warunków panujących na zewnątrz opakowania, drugi w sposób bezpośredni mierzy jakość produktów żywnościowych wewnątrz opakowania, przy czym może dochodzić do bezpośredniego kontaktu wskaźnika z żywnością, w wyniku czego wymagany jest dodatkowy nadzór bezpieczeństwa i jakości pakowanej żywności [Dainellia i in. 2008]. Ze względu na ich zdolność do zapewnienia precyzyjniejszych i ukierunkowanych informacji o parametrach jakościowych, tendencja rozwojowa w obszarze opakowań inteligentnych dotyczy głównie wskaźników bezpośrednich [Restuccia i in. 2010]. Nośnikami tych informacji mogą być organiczne związki lotne (metabolity mikroorganizmów), ditlenek węgla, azotany (sodu lub potasu) lub bakterie.

3. Przegląd i charakterystyka innowacyjnych opakowań inteligentnych

Najważniejsze rozwiązania w odniesieniu do opakowań inteligentnych, z uwzględnieniem potencjalnej funkcjonalności w handlu detalicznym żywnością, przedstawiono w tabeli 1.

Przykłady opakowania inteligentnego wyposażone w bezpośrednie wskaźniki dostępne obecnie na rynkach: europejskim, japońskim i amerykańskim to np. [Restuccia i in. 2010]:

- wskaźnik dojrzałości gruszek oparty na wykrywaniu lotnych związków aromatycznych,
- wskaźnik świeżości ryb bazujący na monitorowaniu zawartości lotnych amin.

Tabela 1. Wybrane zastosowania opakowań inteligentnych w przemyśle żywnościowym

Wskaźnik	Zasada działania	Informacja o	Zastosowanie
Sensor gazów (CO ₂ i O ₂)	chemiczne indykatory pH i barwniki, reakcje chemiczne, mechaniczne	warunkach przechowywania, szczelności opakowania	żywność pakowana w modyfikowanej i kontrolowanej atmosferze
Czasowo-temperaturowy (TTI)	reakcje chemiczne, enzymatyczne, mechaniczne	warunkach przechowywania	żywność wymagająca zachowania reżimu temperatury
Biosensor	chemiczne indykatory pH, barwniki reagujące z metabolitami mikroorganizmów	mikrobiologicznej jakości żywności	łatwo psująca się żywność
Układ RFID	emisja fal radiowych	lokalizacji produktu w łańcuchu dostaw	uniwersalne, do wszystkich rodzajów żywności

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Restuccia i in. 2010].

Bardziej wyrafinowane systemy oparte są np. na kodach kreskowych i warstwach tworzyw syntetycznych pomiędzy, którymi znajdują się określone antyciała mikroorganizmów patogennych (głównie z rodzin *Salmonella* i *Listeria*). Konsument określa jakość mikrobiologiczną produktu na podstawie zmiany treści kodu kreskowego [Restuccia i in. 2010].

3.1. Sensory CO₂

W celu ograniczenia tempa mnożenia się (prolifracji) mikroorganizmów w produktach żywnościowych, skutkującego rozkładem gnilnym żywności, powszechne zastosowanie znalazło pakowanie w modyfikowanej atmosferze (*modified atmosphere packaging*, MAP). W skład ochronnej atmosfery otaczającej żywność wewnątrz opakowania wchodzi najczęściej ditlenek węgla (CO₂) lub jego mieszanina w różnych proporcjach z np. azotem (N₂) lub tlenem (O₂) [Puligundla i in. 2012]. Duże stężenie CO₂ w znacznym stopniu spowalnia metabolizm drobnoustrojów tlenowych odpowiedzialnych za procesy gnilnego rozkładu żywności. Ogranicza również szybkość reakcji utleniania lipidów, identyfikowanych jako jeden z głównych czynników wpływających na pogorszenie jakości mięsa [Hęś i Korczak 2007].

Pomiar stężenia CO₂ wewnątrz opakowań żywności opakowanej w technologii MAP pozwala więc na oszacowanie świeżości i bezpieczeństwa produktu, a także szczelności opakowania. W wyniku mikrobiologicznego psucia się żywności we-

wnętrze opakowania gromadzi się znaczna ilość gazowych i nietlonych produktów rozkładu, stąd też teoretycznie możliwe jest oznaczenie zaawansowania zmian gnilnych przez identyfikowanie metabolitów. Ditlenek węgla powstaje w trakcie procesów życiowych wszystkich bakterii i pleśni. W praktyce jest więc najlepszym uniwersalnym wskaźnikiem mikrobiologicznego stanu żywności, przy czym niezależnym od indywidualnych właściwości produktów, takich jak wartość pH [Puligundla i in. 2012].

Obecnie, mimo znacznego postępu w projektowaniu sensorów monitorujących stężenie CO₂, większość z nich nie jest wystarczająco uniwersalna, by znaleźć zastosowanie w opakowalnictwie bardzo zróżnicowanych produktów żywnościowych [Puligundla i in. 2012]. Dodatkowymi czynnikami ograniczającymi powszechne zastosowanie sensorów CO₂ jest wysoki koszt produkcji i wdrożenia, duża objętość zwiększająca wymiary opakowania, a także konieczność zasilania z zewnętrznych źródeł energii. Sensory CO₂ w postaci czujnika umieszczonego wewnątrz opakowania są najczęściej wykorzystywane w ocenie szczelności opakowań w technologii MAP [Neethirajan i in. 2010]. Są one sensorami optycznymi, przedstawiającymi zaawansowanie zmian rozkładowych w skalach kolorymetrycznych. Zmiana barwy sensora, w zależności od jego rodzaju, jest wynikiem różnych zjawisk fizykochemicznych. Ze względu na przyczynę zmiany barwy sensory CO₂ dzieli się na wykorzystujące:

- a) mechanizmy zmiany barwy chemicznych wskaźników pH i/lub barwy metali [Puligundla i in. 2012],
- b) barwniki fluorescencyjne [McEvoy i in. 2003],
- c) zmiany właściwości optycznych kryształów fotonicznych [Nair i Vijaya 2010; Pursiainen i in. 2007; Shin i in. 2010].

Ad a. Sensory zaliczane do pierwszej grupy znane są również jako sensory optyczne mokre.

Ditlenek węgla dyfunduje wnętrza sensora z atmosfery opakowania przez przepuszczalną dla gazów membranę o grubości ok. 10 μm, gdzie ustala się w stanie równowagi chemicznej z cienką warstwą wodnego roztworu wskaźnika pH. Faza gazowa ulega rozpuszczeniu, przechodząc w roztwór buforowy (1), a następnie w kwas węglowy (2):

1. CO₂(gaz) ↔ CO₂(aq)
2. CO₂(aq) + H₂O ↔ H₂CO₃.

Powstały kwas węglowy ulega dysocjacji elektrolitycznej (3), a zdysocjowany jon wodorowy łączy się z cząsteczką wody, tworząc w rezultacie jon hydroniowy (4):

3. H₂CO₃ ↔ HCO₃⁻ + H⁺
4. H⁺ + H₂O ↔ H₃O⁺.

Jon hydroniowy reaguje z zdysocjowaną formą wskaźnika chemicznego (In⁻), w wyniku czego powstaje kwasowa forma wskaźnika wywołująca zmianę barwy wodnego roztworu indykatora (5):

5. H⁺ + In⁻ ↔ HIn.

Powyższe rozwiązanie, mimo swojej stosunkowej prostoty, niesie ryzyko zafałszowania pomiaru. Sensor wykorzystujący mechanizm zmiany barwy wskaźników chemicznych nie mierzy bezpośrednio stężenia CO₂ w fazie gazowej, lecz zmianę pH roztworu, wywołaną obecnością jego zdysocjowanej formy. Taka zmiana może zostać wywołana również obecnością zdysocjowanych form lotnych kwasów i/lub innych gazów, powstających w procesie psucia się żywności [Puligundla i in. 2012].

Jednym z najnowszych rozwiązań w dziedzinie innowacyjnych sensorów ditlenku węgla jest wykorzystanie mechanizmu zmiany barwy w obecności różnych gazów odpowiednio zmodyfikowanych metali. Przewiduje się, że potencjalnie takie sensory znajdą zastosowanie w produkcji sensorów do opakowań inteligentnych.

Rod, zmodyfikowany przy użyciu związków kompleksowych na bazie węgla, azotu i wodoru, barwi się w obecności określonego gazu na różne kolory. W obecności azotu jest to kolor żółty, tlenu – ciemnoniebieski, a tlenku węgla – brązowy. Zmiana barwy zależy od sposobu, w jaki gaz przyłącza się do centralnego atomu kompleksowego związku rodu, przy czym znamienne jest to, że obserwowana zmiana budowy chemicznej związku podczas przyłączania się gazu zachodzi bez zakłócenia położenia atomów w strukturze krystalicznej zmodyfikowanego rodu [*Modified metals...*].

Obecnie trwają badania nad możliwością zastąpienia bardzo drogiego rodu znacznie tańszym kobaltem. Zastosowanie metali w inteligentnych systemach opakowaniowych żywności budzi dodatkowo szereg zastrzeżeń dotyczących bezpieczeństwa, głównie na skutek potencjalnie możliwej migracji jonów metali ciężkich do żywności.

Ad b. Sensory wykorzystujące barwniki fluorescencyjne działają na bardzo podobnej zasadzie jak sensory oparte na zmianie barwy wskaźnika pH. Wodny roztwór wrażliwego na zmianę pH fluorescencyjnego barwnika (najczęściej 8-hydroksypireno-1,3,6-trisulfonian trisodu, HPTS) obudowany jest dwoma warstwami organicznie modyfikowanego polimeru: przepuszczalną dla ditlenku węgla membraną oraz wewnętrzną, nieprzepuszczalną powłoką, pełniącą rolę konstrukcyjną. CO₂, dyfundując przez membranę do roztworu buforowego, zmienia jego pH (1) [McEvoy i in. 2003]:



Wraz ze zmianą pH roztworu zmianie ulega również fluorescencja barwnika HPTS (2):



W kontekście badania ilości nietrwałych produktów reakcji pośrednich (w tym wypadku kwasu węglowego) konieczne jest rozpatrzenie szkodliwego wpływu na wynik pomiaru takich czynników, jak temperatura i wilgotność względna otoczenia, wzajemna reaktywność niepożądanych substancji oraz wytrzymałości konstrukcji sensora na odkształcenia mechaniczne [Puligundla i in. 2012]. W odniesieniu do ww. sensora niezbędne jest jednak zastosowanie specjalistycznego sprzętu pomiarowego do odczytania i zinterpretowania wyniku. Wymienione ograniczenie dyskwalifikuje ten rodzaj sensorów jako możliwe do korzystania przez konsumentów.

Ad c. Syntetyczne trójwymiarowe kryształy foniczne są trójwymiarowymi syntetycznie uzyskanymi materiałami, w których zachodzą okresowe zmiany własności optycznych, tj. zmiany współczynnika załamania. Dla pewnych symetrii zachodzących w strukturze takiego kryształu obserwowane są tzw. foniczne przerwy wzbronione. Zjawisko fonicznej przerwy wzbronionej objawia się tym, że fotony – kwant (najmniejsza porcja, o jaką może zmienić się wartość fizyczna) pola elektromagnetycznego, np. światła widzialnego) o energiach z pewnego zakresu nie mogą w kryształach propagować – światło jest przez kryształ „zatrzymywane”. Okazuje się ponadto, że możliwe jest kontrolowanie wewnętrznej struktury materiału, a przez to ich własności optycznych [Wasik, *Kryształy...*]. Dzięki temu struktury foniczne mogą znaleźć szerokie zastosowanie, również w produkcji sensorów ditlenku węgla.

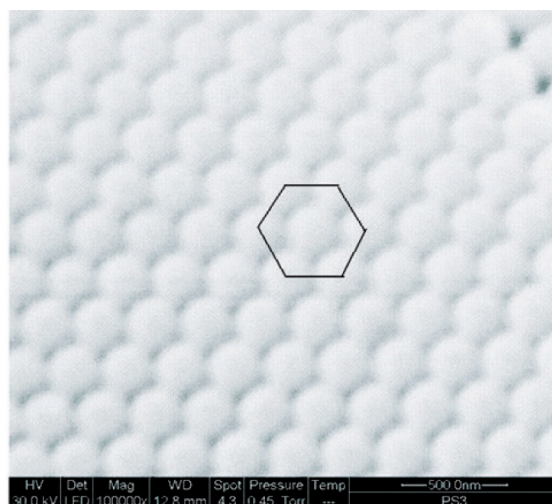
Wykorzystanie technologii kryształów fonicznych umożliwia uzyskanie zdecydowanie lepszych dokładności pomiarów przy jednoczesnej miniaturyzacji sensora. Istotnym argumentem przemawiającym za zaadaptowaniem kryształów fonicznych do zastosowań w opakowaniach inteligentnych, jest także mały koszt ich wytworzenia i istnienie metod pozwalających na produkcję na dużą skalę [Nair i Vijaya 2010].

Metoda pozwalająca na stosunkowo proste i niedrogi otrzymanie uporządkowanych kryształów fonicznych 3D polega na samotworzeniu się struktur w zawiesinach koloidalnych polistyrenu lub krzemionki. W zależności od rodzaju siły powodującej tworzenie się struktur kryształów, metody te można podzielić na 3 zasadnicze grupy: sedymentację w polu grawitacyjnym, uporządkowanie na skutek oddziaływań elektrostatycznych i na skutek ruchów konwekcyjnych. Każda z metod charakteryzuje się innymi zaletami i wadami, łączy je jednak nieduży koszt wytworzenia i brak konieczności stosowania skomplikowanej aparatury laboratoryjnej [Nair i Vijaya 2010].

Na rys. 2 przedstawiono fotografię uporządkowanego, trójwymiarowego kryształu fonicznego, wykonaną za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (*Scanning Electron Microscope*). Na wytworzony kryształ składają się sferyczne cząstki polistyrenu o średnicy ok. 280 nm ułożone w strukturę kratową. Widoczne jest również wyraźne heksagonalne rozmieszczenie cząstek polistyrenu.

Wyróżnia się dwa główne rodzaje sensorów, których mechanizm działania oparty jest na zmianach właściwości optycznych kryształów fonicznych. Do pierwszej grupy należą polimerowe błony opalowe, do drugiej – hydrożelowe sensory CO₂.

Zmieniające barwę polimerowe błony opalowe zostały zaprojektowane niezależnie od siebie przez grupy badawcze na Uniwersytecie w Southampton w Wielkiej Brytanii i w Niemieckim Instytucie Tworzyw Syntetycznych w Darmstadt. Opale polimerowe charakteryzują się typową dla samotworzących się w zawiesinach koloidalnych kryształów budową i właściwościami, m.in. dużym kontrastem pomiędzy poszczególnymi składnikami. Dodatek nanocząsteczek węgla do struktury kryształu powoduje, że padające światło nie odbija się od granic cząstek polistyrenu i węgla, lecz się rozprasza. Z uwagi na bardzo duże zróżnicowanie stosunku powierzchni do

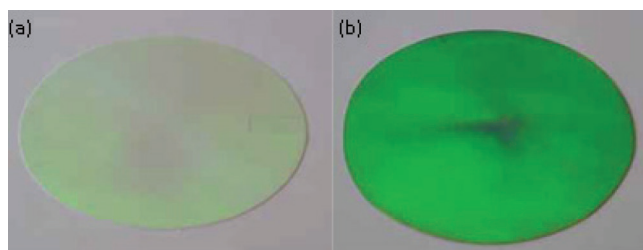


Rys. 2. Powierzchnia kryształu fonicznego uzyskanego w procesie samotworzenia się w koloidowej zawieszynie polistyrenu

Źródło: [Nair i Vijaya 2010].

objętości nanocząsteczek obserwowana jest intensywna zmiana barwy błony [Pursiainen i in. 2007]. Jest ona zależna od sposobu uporządkowania sferycznych cząsteczek polistyrenu i nanocząsteczek węgla. Polimerowa błona opalowa w stanie obojętnym nie wykazuje wyraźnej zmiany barwy (rys. 3a). Rozciągnięcie elastycznej błony polimerowej powoduje przemieszczenie jej struktury wewnętrznej oraz odległości pomiędzy cząsteczkami (rys. 3b).

Hydrożele wykorzystywane w hydrożelowych sensorach CO_2 , pod wpływem zewnętrznych bodźców, charakteryzują się dużą, odwracalną, łatwo mierzalną zmianą objętości. Są dzięki temu uznawane za najbardziej odpowiedni materiał do produkcji sensorów chemicznych wykorzystywanych do opakowań żywności. Sensory hydrożelowe oferują również szybki czas reakcji (ok. 10 sekund), mocną konstruk-



Rys. 3. Polimerowa błona opalowa obserwowana w świetle widzialnym

Źródło: [Pursiainen i in. 2007].

cję i długą żywotność (więcej niż 6 miesięcy) bez utraty powtarzalności i szybkości pomiaru [Shin i in. 2010].

Zmiana objętości wywierana jest przez różnicę potencjałów (zwaną potencjałem Donnana) pomiędzy jonami jednego ze składników hydrożelu, a odpowiadającymi im cząstkami o ładunku przeciwnym, związanymi kowalencyjnie z pozostałą częścią hydrożelu. Aby wyrównać tę lokalną niejednorodność jonów, zachodzi napływ cząsteczek wody do hydrożelu, wówczas następuje również zmiana struktury wewnętrznej polimerowych kryształów fotonicznych stosowanych jako faza formująca hydrożel [Shin i in. 2010]. Zmiana barwy zachodzi w podobny sposób jak w przypadku wcześniej omówionych polimerowych błon opalowych, możliwe jest więc wykorzystanie prostych technik analitycznych do określenia zawartości takich składników, jak protony, jony metali i/lub lotne związki organiczne. Czułość aktualnie opracowanych sensorów hydrożelowych CO₂ jest ograniczona do odczynów kwasowych i neutralnych. Obserwuje się reakcje barwne od niebieskiej (pH 1,26), poprzez zieloną (pH 4,05), żółto-pomarańczową (pH 5,05), pomarańczową (pH 6,06) i czerwoną (pH 6,99). Długość fali odbijanego światła przez sensor przy pH > 6,99 przesuwają się w stronę podczerwieni i dalsza zmiana barwy sensora nie jest widoczna gołym okiem [Shin i in. 2010].

Produktem doskonale ilustrującym w praktyce działanie opakowania inteligentnego wyposażonego w sensor ditlenku węgla są dostępne na rynku azjatyckim (tajskim) egzotyczne desery *thong yod* (w wolnym tłumaczeniu „złote krople deszczu”). *Thong yod* to tradycyjna tajska potrawa, która zawdzięcza swoją popularność bardzo słodkiemu smakowi oraz apetycznemu wyglądowi i aromатовi. Głównym składnikiem *thong yod* są żółtka jajek, mąka pszenno-ryżowa i cukier. Deser powstaje w wyniku gotowania uformowanych porcji ubitych żółtek zmieszanych z mąką w wodnym roztworze cukru [Nopwinyuwong i Trevanich 2010].

Thong yod klasyfikowana jest jako żywność o średniej zawartości wilgoci (dokładniej – żywność o ograniczonej biologicznie dostępnej ilości wody, trwała podczas przechowywania w temperaturze otoczenia) (IMF – *intermediate-moisture food*), tzn. o zawartości wody w przedziale od 15 do 50% i aktywności wody między 0,6 a 0,85. Desery te utrwalane są przez duży udział cukru w zestawie surowcowym, w wyniku czego następuje wzrost ciśnienia osmotycznego powyżej wartości akceptowalnej przez większość mikroorganizmów. Najczęstszą przyczyną psucia się deserów o średniej zawartości wilgoci są drożdże o podwyższonej tolerancji osmotycznej (*Saccharomyces mellis* i *S. rouxii*) [Nopwinyuwong i Trevanich 2010].

Thong yod pakowane są najczęściej na sztywnych tackach z tworzyw syntetycznych zamkniętych w elastyczne, foliowe worki. Taki sposób pakowania przyczynił się do znacznego zwiększenia udziału tego deseru na tajskim rynku żywności. Spowodował niedogodność wynikającą z braku możliwości bezpośredniej oceny świeżości przez konsumentów, np. za pomocą zmysłu węchu [Nopwinyuwong i Trevanich 2010]. *Thong yod* ze względu na wysoką biologiczną aktywność wody oraz

dużą zawartość cukru jest produktem łatwo ulegającym procesom psucia się. Bakterie, drożdże i pleśnie w sprzyjających warunkach rozkładają węglowodany na związki o mniejszej masie cząsteczkowej, głównie ditlenek węgla, kwasy organiczne, etanol, a także aldehydy i ketony, będące przyczyną niepożądanych zmian barwy, smaku, zapachu i tekstury produktu.

W inteligentnym opakowaniu thong yod wykorzystano omówioną wcześniej zależność pomiędzy ilością CO₂ emitowanego przez rozwijające się mikroorganizmy a świeżością produktu. Wskaźnik CO₂ opracowano w formie przylepnej etykiety. Zewnętrzna warstwa etykiety składa się z metylocelulozy i politlenku etylenu, nałożonych na błonę z nylonu i liniowego polietylenu o niskiej gęstości (LLDPE). Wewnętrzna warstwa filtracyjna wykonana jest z mieszaniny polimerów i celulozy. Grubość wskaźnika wynosi ok. 150 μm. Jako barwnego roztworu użyto mieszaniny błękitu bromotymolowego i czerwieni metylovej w etylenie. Zastosowanie mieszaniny dwóch wskaźników pH pozwoliło na osiągnięcie szerszego zakresu zmian barwy sensora: od jasnozielonego (0,1% zawartości CO₂) do pomarańczowoczerwonego (ok. 3% zawartości CO₂) [Nopwinyuwong i Trevanich 2010]. Zwraca uwagę to, że etykieta jest oporna na działanie niewielkich ujemnych temperatur i spełnia swoją rolę również po rozmrożeniu zapakowanego produktu.

Etykieta w przypadku produktu świeżego barwi się na zielono. Jeśli produkt nie nadaje się do spożycia, etykieta zabarwia się na czerwono. Barwa żółta powinna być interpretowana przez konsumenta jako stan ostrzegawczy o prawdopodobnych zachodzących początkowych fazach procesu psucia. Konsument, po porównaniu barwy wskaźnika z zamieszczoną trójstopniową skalą, jest w stanie w prosty, bezinwazyjny sposób określić stan mikrobiologiczny i świeżość produktu [Nopwinyuwong i Trevanich 2010].

3.2. Sensory O₂

Głównym czynnikiem zróżnicowanych procesów psucia się żywności jest obecność w jej bezpośrednim otoczeniu tlenu cząsteczkowego i znacznie reaktywniejszych jego form rodnikowych. Obecność tlenu umożliwia rozwój szkodliwej mikroflory aerobowej. Wpływa on również na zwiększenie szybkości reakcji enzymatycznych, np. brązowienia owoców i warzyw, rozpadu kwasu askorbinowego oraz utleniania związków smakowych. Zastosowanie MAP redukuje zawartość tlenu w opakowaniu z 20 do 0,5-2%, a użycie aktywnych pochłaniaczy tlenu może dodatkowo zmniejszyć tę wartość do 0,1%. Niedostateczna skuteczność technologii pakowania, zastosowanie jakościowo nieodpowiednich materiałów opakowaniowych oraz zdolność żywności do pochłaniania gazów to przyczyny zwiększania się zawartości tlenu wewnątrz opakowania w miarę upływu czasu przechowywania [Mills 2005].

W celu określenia efektywności pakowania metodą MAP konieczne jest oznaczenie zawartości tlenu lub innego gazu zastosowanego w procesie pakowania (najczęściej CO₂ i/lub N₂). Większość powszechnie stosowanych do tego technik anali-

tycznych jest droga i wymaga przeszkolonego operatora, a opakowanie w trakcie oznaczania zawartości tlenu w jego atmosferze ulega zniszczeniu. Czynniki te w znacznym stopniu utrudniają proces kontroli jakości opakowań MAP.

Bezpośrednią konsekwencją takiego stanu, analogicznie do sensorów ditlenku węgla, jest ciągle niezaspokojone zapotrzebowanie na niedrogi, łatwy do odczytania i nieodwracalny sensor tlenu dla opakowań MAP. Opatentowano wiele kolorymetrycznych wskaźników tlenu, wśród których powszechnie znanym produktem na rynku jest system Ageless Eye™. Wskaźniki te cechują się jednak ograniczoną funkcjonalnością i niezawodnością oraz wysoką detaliczną ceną i odwracalnym charakterem wskazań [Mills i in. 2012].

Współczesne sensory tlenu należą zazwyczaj do jednej z dwóch kategorii: wskaźników luminescencyjnych i/lub wskaźników kolorymetrycznych. Pierwszy rodzaj, ze względu na sposób obrazowania zmian zawartości tlenu wewnątrz opakowania, wymaga użycia specjalistycznej aparatury pomiarowej i tym samym nie nadaje się do zastosowania w opakowaniach jednostkowych.

Z tych względów powszechne zastosowanie w opakowaniach inteligentnych znalazły sensory kolorymetryczne, wizualnie informujące, przez zmianę barwy, o stanie zapakowanej żywności.

Podczas ostatnich kilku lat wytwarzano sensory kolorymetryczne wykorzystujące reakcje redukcji i utleniania (redox) barwników. Najnowsze wyniki badań przyczyniły się do udoskonalenia technologii wytwarzania sensorów przez zastosowanie w nich aktywowanych światłem reakcji redox barwników. Umożliwiło to wytwarzanie sensorów cechujących się znacznie lepszymi parametrami funkcjonalnymi, tj. nieodwracalnymi zmianami barwy, wodoodpornością, zdolnością do regeneracji i tym samym możliwością ponownego wykorzystania. Składnikami odpowiedzialnymi za zmianę barwy w sensorach nowej generacji są: wrażliwy na reakcje redox błękit metylenowy, donor elektronów (alkohol wielowodorotlenowy) oraz półprzewodnikowy, wrażliwy na promieniowanie UV fotokatalizator (TiO_2) w postaci nanocząsteczek. Czynnikiem sprawczym jest pigment wrażliwy na zmiany zawartości tlenu, aktywowany UV, który jest wykorzystywany do produkcji klasycznych poliimerowych etykiet lub jako inteligentny tusz nadrukowany na różnych powierzchniach [Mills i in. 2012].

Mechanizm zmiany barwy można podzielić na dwie umowne fazy. Pierwszy etap rozpoczyna się od wzbudzenia elektronów fotokatalizatora pod wpływem promieniowania UV. Skutkiem wzbudzenia elektronów jest utworzenie się w fotokatalizatorze par „elektron-dziura elektronowa”. Donor elektronów, reagując z dziurami elektronowymi, ulega utlenieniu. Pozostałe wzbudzone elektrony redukują błękit metylenowy (BM) do bezbarwnej formy błękitu leukometylenowego (BLM), wrażliwego na zawartość tlenu. W warunkach względnie beztlenowych BLM pozostaje w swojej zredukowanej, bezbarwnej postaci, lecz po ekspozycji na tlen ulega ponownemu utlenieniu i przejściu do intensywnie niebieskiego BM [Mills i in. 2012].

Przykładem innowacyjnego inteligentnego opakowania działającego na powyższej zasadzie jest opakowanie opracowane w Uniwersytecie Królowej w Belfaście. Sensor tlenu zaprojektowany w postaci błony z tworzywa syntetycznego cechuje się właściwościami bardzo zbliżonymi do sensora idealnego.

Substancją aktywną, odpowiedzialną za zmianę barwy, jest wyżej opisany mocno rozdrobniony zmielony barwnik, który miesza się z granulatem LDPE (polietylen niskiej gęstości) w celu otrzymania przedmieszki. W wyniku ekstruzji przedmieszki i regeneracji otrzymanej folii w temperaturze 70°C powstaje nieaktywna, inteligentna błona polietylenowa o średniej grubości 70 μm [Mills i in. 2012].

Reasumując – zarówno sensory ditlenku węgla, jak i sensory tlenu wykorzystane są w technologii MAP jako narzędzie kontroli szczelności opakowań. Bardziej niezawodne do tego zastosowania wydają się sensory O_2 . Wynika to z tego, że w ciągu pierwszych dwóch dób, licząc od momentu zapakowania, część ditlenku węgla ulega rozpuszczeniu i zaadsorbowaniu wewnątrz produktu. Po tym okresie sensor CO_2 błędnie wykryje nieszczelność opakowania, na skutek znacznego zmniejszenia stężenia CO_2 w atmosferze opakowania. Teoretycznie możliwa jest również sytuacja, w której na skutek faktycznej nieszczelności opakowania i wycieku gazu w opakowaniu powstaną warunki korzystne do rozwoju drobnoustrojów. Intensyfikacja metabolizmu mikroobów i powiązany z nim wzrost stężenia CO_2 spowoduje wyrównanie nominalnej zawartości gazu w atmosferze opakowania, nie wywołując barwnej reakcji sensora [Kuswandi i in. 2011].

3.3. Wskaźniki czasowo-temperaturowe

Wśród licznych czynników wpływających na szybkość przebiegu niekorzystnych fizykochemicznych i mikrobiologicznych zmian w żywności jest temperatura. Historia zmian temperatury produktu podczas obrotu towarowego (transport, magazynowanie poprodukcyjne i w hurtowni, przechowywanie w sklepie itp.) jest szczególnie istotna w odniesieniu do żywności mrożonej i łatwo ulegającej procesom rozkładu gnilnego. Dotyczy to głównie mięsa i przetworów mięsnych oraz licznego asortymentu tzw. nabiału [Makała 2010].

Monitorowanie i kontrolowanie temperatury (w opłacalny sposób) podczas dystrybucji żywności jest nie tylko trudne, ale również dość często nieosiągalne przez producenta. Deklarowanie na opakowaniach terminu przydatności produktu do spożycia przynosi oczekiwany efekt jedynie wówczas, gdy w obrocie towarowym są ściśle przestrzegane zaprogramowane warunki temperatury. Jakikolwiek odchylenie od maksymalnej (przewidzianej dla danego produktu) temperatury może spowodować znaczne skrócenie okresu jego trwałości [Simpson i in. 2012].

Zastosowanie wskaźników czasowo-temperaturowych (*time-temperature indicator*, TTI), niezawodnych, dokładnych, charakteryzujących się stosunkowo prostą konstrukcją, pozwala na prognozowanie pozostałego okresu przydatności żywności do spożycia na podstawie czasu jej ekspozycji w temperaturze przewyższającej war-

tości dozwolone. Wskaźniki TTI umożliwiają taką kontrolę w odniesieniu do jednostkowych produktów [Tsironi i in. 2008]. Zasada ich działania sprowadza się do nieodwracalnej zmiany barwy pod wpływem zbyt wysokiej temperatury. Mechanizm zmiany barwy najczęściej polega na reakcjach chemicznych i/lub mikrobiologicznych.

W przypadku produktów czułych na niską temperaturę stosuje się wskaźnik ColdMark oraz FreezeWatch. Dzięki nim można dowiedzieć się, czy towar był zamrażany bądź wystawiany na działanie niskich temperatur. Informacja ta jest niezwykle cenna. W zależności od temperatury granicznej na rynku dostępne są cztery rodzaje wskaźnika ColdMark: do -3°C , 0°C , 2°C , 5°C oraz dwa wskaźnika FreezeWatch: do -4°C i 0°C . Wskaźniki te zbudowane są z rurki, w której zawarty jest specjalny płyn. Obniżenie temperatury poniżej dopuszczalnej dla danego produktu przez okres około 30 minut powoduje zmianę zabarwienia płynu na kolor fioletowy lub pęknięcie ampułki z płynem i zabarwienie papierowego wskaźnika. Na podobnej zasadzie działa opakowanie transportowe GreenBoz firmy Entropy [Dobrucka 2012].

Wskaźniki czasowo-temperaturowe są względnie niedrogimi urządzeniami – ich cena rynkowa waha się od 0,02 USD do 0,2 USD (0,06-0,63 PLN¹). Oferowane są najczęściej w formie przyklejonych etykiet na zewnętrznej powierzchni opakowania lub specjalnych wkładek umieszczanych wewnątrz opakowania.

Efektywne wykorzystanie TTI wymaga, aby energia aktywacji (E_a) reakcji zachodzącej wewnątrz wskaźnika była na poziomie (w miarę porównywalnym) z energią aktywacji reakcji: mikrobiologicznych, chemicznych i biochemicznych odpowiedzialnych za pogorszenie jakości lub psucie się produktu. Dzięki temu zakres reakcji TTI przymocowanego do opakowania i wystawionego na oddziaływanie takiej samej temperatury jak produkt wewnątrz opakowania może być ekstrapolowany na zakres reakcji zachodzących w produkcji.

W latach sześćdziesiątych XIX wieku szwedzki uczony Svante Arrhenius wykazał zależność pomiędzy szybkością reakcji a temperaturą, w której ta reakcja zachodzi. Opracował równanie (znane jako równanie Arrheniusa), z którego wynika, że dla reakcji o wyższej energii aktywacji szybkość jej przebiegu w dużym stopniu zależy od temperatury [Atkins 2001]. Znając postać równania oraz wartość E_a , można zbudować model matematyczny opisujący zależność pomiędzy temperaturą otoczenia a szybkością reakcji, a zatem tempo zmian barwy TTI. Dostępne na rynku standardowe wskaźniki czasowo-temperaturowe charakteryzują się energią aktywacji o wartości ok. 22 kcal/mol i okresie trwałości 2-120 dób [Checkpoint® I and III Products...].

Jednym ze wstępnych wymagań, niezbędnych do spełnienia przed doбором wskaźnika do konkretnego rodzaju żywności, jest więc określenie reakcji zależnych od temperatury otoczenia, warunkujących okres trwałości produktu [Simpson i in. 2012].

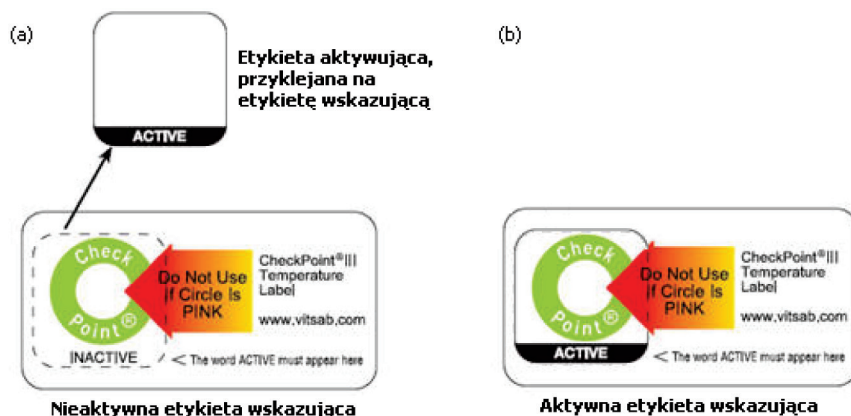
¹ Na podstawie kursów walut Narodowego Banku Polskiego z dnia 21 kwietnia 2012.

Dla czasowo-temperaturowych wskaźników wyróżnia się trzy najpowszechniej stosowane mechanizmy zmiany barwy:

- a) enzymatyczna hydroliza lipidów,
- b) reakcje polimeryzacji oraz
- c) zwiększenie się populacji kultur bakterii fermentacji mlekowej.

Ad a. W tym rodzaju wskaźników czasowo-temperaturowych wykorzystuje się barwną reakcję chromatycznego wskaźnika do sygnalizowania przekroczenia zalecanej temperatury przechowywania produktu. Barwna reakcja wskaźnika jest pochodną spadku pH roztworu, który z kolei jest skutkiem odpowiednio skalibrowanej enzymatycznej reakcji hydrolizy substratu lipidowego znajdującego się wewnątrz TTI [Kerry i in. 2006]. Wraz ze wzrostem temperatury otoczenia rośnie również skumulowana ilość ciepła dostarczanego do opakowania i do wskaźnika. Po nagromadzeniu się ilości energii, równej energii aktywacji reakcji rozpoczyna się proces hydrolizy i wynikająca z niego zmiana barwy TTI.

Wskaźnik CheckPoint® III, wprowadzony na rynek w 2006 r. przez szwedzką firmę Vitsab®, jest wskaźnikiem wykorzystującym powyższą reakcję. Wskaźnik składa się z dwóch oddzielnych części: część aktywująca zawiera wodny roztwór enzymów lipolitycznych, część wskazująca – zawiesinę substratu lipidowego w wodzie oraz mieszaninę chemicznych indykatorów pH. Możliwe jest dostosowanie kombinacji substrat-enzym do charakterystyki konkretnego produktu z uwzględnieniem takich zależności i parametrów, jak np. krzywe wzrostu wewnętrznej i obcej mikroflory, nominalny okres przydatności do spożycia i/lub zakres temperatury przechowywania [Kerry i in. 2006]. Składowe wskaźnika mają postać przyklepanych etykiet o wymiarach 2,2 cm na 3,6 cm, wykonanych z politlenku etyleny. Wskaźnik pozostaje w stanie bezczynności (rys. 4a) do momentu naklejenia etykiety aktywującej



Rys. 4. Wskaźnik czasowo-temperaturowy CheckPoint® III

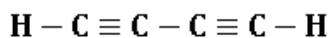
Źródło: opracowanie własne na podstawie www.vitsab.com/basics.htm.

jącej na odpowiednio oznaczone miejsce na etykiecie wskazującej (rys. 4b). Siła nacisku, wytworzona podczas przyklejania etykiety powoduje mechaniczne uszkodzenie błon oddzielających obie etykiety i umożliwia reagowanie enzymów z zawiesiną. Etykiety pakowane są w rolki zawierające od kilkuset do kilku tysięcy sztuk. Umożliwia to automatyzację procesu naklejania i aktywacji. Jednostkowy koszt etykiety CheckPoint® III szacowany jest na 0,10 USD (ok. 0,32 PLN) [Ellouze 2010]. Uwzględniając korzyści wynikające z ekonomii skali produkcji, zastosowanie wskaźników TTI wydaje się uzasadnione.

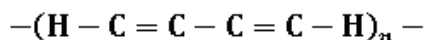
Hydroliza substratu wywołuje spadek pH roztworu i postępującą od tej chwili zmianę barwy indykatora pH z bursztynowego na jasnoróżowy. Szybkość zmiany barwy uzależniona jest od temperatury otoczenia i czasu ekspozycji etykiety na nią. Konsument ostrzegany jest różowym zabarwieniem okrągłego pola etykiety i informacją tekstową „Nie używać, jeśli kółko jest różowe”, o potencjalnie możliwych, niepożądanych zmianach, jakie zaszły w produkcie.

Ad b. Reakcje polimeryzacji acetylenu oparte na polimeryzacji typu SSP (*solid state polymerization* – polimeryzacja w fazie stałej) wykorzystywane są w praktyce jako mechanizm zmiany barwy wskaźników czasowo-temperaturowych. SSP jest procesem w wyniku, którego długość łańcucha polimerowego zwiększa się w warunkach beztlenowych (w próżni i/lub w atmosferze innego niż tlen gazu) na skutek przyłączania się do niego monomerów pod wpływem rosnącej temperatury [McMurry 2007].

(a)



(b)



Rys. 5. Wzór strukturalny diacetyleny i polidiacetyleny

Źródło: opracowanie własne na podst. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.

W wyniku specyficznie prowadzonej polimeryzacji diacetyleny (rys. 5a) powstaje polidiacetylen (rys. 5b), zbudowany z długich łańcuchów, w których pomiędzy atomami węgla występują tzw. wiązania sprzężone (formalnie przyjmuje się, że są to naprzemienne wiązania pojedyncze i podwójne). Istotne jest dostosowanie warunków polimeryzacji w taki sposób, aby przyłączanie monomerów następowało przy atomach C1 i C4 poszczególnych cząstek. Otrzymana w ten sposób struktura krystaliczna polidiacetyleny charakteryzuje się (przydatnymi z punktu widzenia właściwości optycznych) cechami. Początkowo bezbarwny monomer, w wyniku zależnej od temperatury polimeryzacji, przekształca się w polimer o ciemnoniebieskiej, prawie czarnej barwie. Polidiacetylen w tej konfiguracji jest ponadto bardzo dobrym przewodnikiem prądu [Mark 2007].

TTI Fresh-Check®, wyprodukowany przez amerykańskie przedsiębiorstwo TEMPTIME Inc., został zaprojektowany w formie etykiety o wymiarach 2,2 cm na 3,5 cm (rys. 6).



Rys. 6. Wskaźnik czasowo-temperaturowy Fresh-Check®

Źródło: opracowanie własne na podstawie: <http://www.freshcheck.com/reading.asp>.

Etykieta wypełniona jest diacetylenem polimeryzującym do barwnej postaci pod wpływem rosnącej temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury wewnętrzna część pola pomiarowego ciemnieje. Porównanie (np. przez konsumenta) odcienia wewnętrznej części koła z częścią zewnętrzną pozwala na określenie (w trójstopniowej skali) przydatności produktu do spożycia. Jeśli środek koła będzie miał barwę jaśniejszą od zewnętrznej części, produkt uznawany jest za świeży. Jednakowa barwa środkowego i zewnętrznego koła informuje o tym, że produkt nadaje się wciąż do spożycia, ale okres przydatności do spożycia na skutek negatywnego wpływu temperatury uległ jednak znacznemu skróceniu. Świeżość produktu nie jest gwarantowana, gdy środek koła ma odcień wyraźnie ciemniejszy od części zewnętrznej.

Ze względu na wrażliwość termiczną związków chemicznych wykorzystywanych w mechanizmie zmiany barwy oraz z uwagi na to, że TTI Fresh-Check® są aktywne od momentu wyprodukowania, etykiety transportowane są w izolowanych, chłodzonych opakowaniach. Przebieg reakcji polimeryzacji we wskaźniku zakłócający jest przez promieniowanie ultrafioletowe, dlatego też zewnętrzna część etykiety pokryta została powłoką częściowo blokującą fale o odpowiednim zakresie długości. Pomimo zastosowania powłoki ochronnej, bezpośrednia ekspozycja wskaźnika na światło przyspiesza zmianę barwy pola pomiarowego [Mendoza, *Kinetic...*].

Ad c. TTI, wykorzystujące w mechanizmie zmiany barwy proliferację bakterii fermentacji mlekowej, są również nazywane biologicznymi wskaźnikami czasowo-temperaturowymi. Zmiana barwy w biologicznym TTI, podobnie jak w wielu innych rodzajach wskaźników opakowań inteligentnych, wywoływana jest przez barwną reakcję indykatora pH na obniżenie kwasowości roztworu we wskaźniku. Spadek ten jest skutkiem namnażania się celowo zaszczepionych (wewnątrz wskaźnika) kultur bakterii z rodziny *Lactobacillus* [Ellouze 2010]. Wraz z ilościowym zwiększeniem się populacji bakterii rodziny *Lactobacillus* i intensyfikacją ich procesów życiowych zwiększa się również stężenia głównego metabolitu beztlenowej glikolizy (fermentacji mlekowej), tj. kwasu mlekowego.

Przebieg reakcji fermentacji mlekowej można zapisać sumarycznie w postaci następującego równania [Ziajka (red.) 2008]:



gdzie: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ to cukier prosty (najczęściej glikoza lub fruktoza) wykorzystywany jako źródło pożywienia dla bakterii; ADP – adenzynodifosforan; P_i – reszta kwasu ortofosforowego, przyłączająca się w procesie fosforylacji do cząsteczki ADP i przekształcająca ją w ATP z wysokoenergetycznym wiązaniem pomiędzy resztami kwasowymi; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – kwas mlekowy (wzór półstrukturalny).

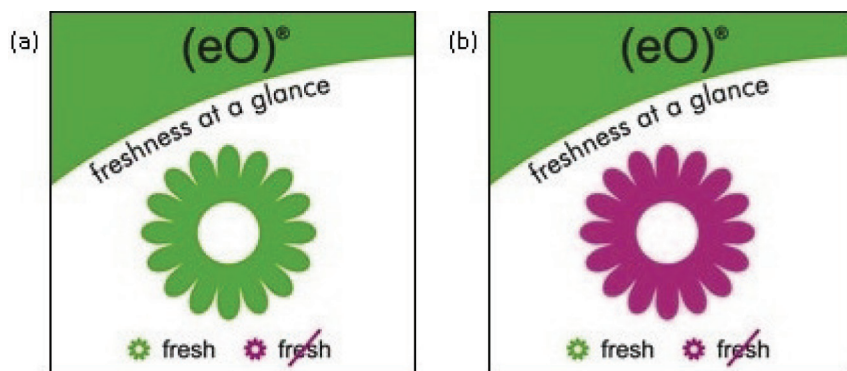
W wyniku dysocjacji powstałych cząsteczek kwasu mlekowego i wzrostu stężenia jonów wodorowych następuje obniżenie kwasowości roztworu i zmiana barwy indykatora.

Podobnie jak w odniesieniu do innych TTI, również przed zastosowaniem biologicznych TTI konieczne jest określenie i dostosowanie charakterystyki wskaźnika do E_a reakcji odpowiedzialnych za negatywny wpływ na jakość żywności. Reakcją inicjującą zmianę barwy wskaźnika jest reakcja syntezy kwasu mlekowego przez bakterie *Lactobacillus*. Niezbędne jest więc określenie zależności szybkości wzrostu użytego szczepu od temperatury otoczenia. Optymalną temperaturę wzrostu i syntezy kwasu mlekowego mezofilnych szczepów *Lactobacillus* określono na ok. 28°C. W przypadku temperatur z przedziału gwarantującego zachowanie jakości szybko psującej się żywności szybkość rozwoju kultur jest znacznie mniejsza [Kraszewska i in. 2006]. Uwzględniając tę zależność, możliwe jest skalibrowanie biologicznego TTI i dopasowanie go do charakterystyki produktu, który ma chronić.

Wskaźnik czasowo-temperaturowy (eO)[®], autorstwa francuskiej firmy Cryolog[®], zaliczany jest do biologicznych TTI. Wykonana z polimerów etykieta wypełniona jest żelem odgrywającym rolę podłoża do posiewu bakterii wskaźnikowych. Istotnym składnikiem jest również mieszanina chemicznych indykatorów pH (odpowiedzialnych za barwną reakcję) na zmianę kwasowości. Przed aktywacją wskaźnik przechowywany jest w warunkach chłodniczych w temperaturze –18°C. Zapobiega to niepożądanemu rozwojowi kolonii bakterii i zmianie barwy wskaźnika. Aktywowanie wskaźnika sprowadza się jedynie do jego rozmrożenia [Ellouze 2010], po którym etykieta (eO)[®] jest zdatna do użycia i może zostać przyklejona do opakowania jednostkowego lub zbiorczego.

Wraz ze wzrostem temperatury powyżej granicznej wartości dla danego produktu żywnościowego rośnie tempo rozwoju bakterii *Lactobacillus* wewnątrz wskaźnika i ilość wytwarzanego przez nie kwasu mlekowego. Zależność pomiędzy temperaturą otoczenia a tempem wzrostu mikroflory warunkuje szybkość zmiany barwy TTI. Widoczne na rysunku 7a pole w kształcie kwiatu, zabarwione na zielone, informuje konsumenta o zachowaniu wymaganych warunków termicznych w trakcie transportu i magazynowania produktu. Nieodwracalne różowo-fioletowe zabarwienie (rys. 7b) informuje, że produkt był transportowany i przechowywany w zbyt wysokiej temperaturze. „Dwa małe słoneczka” w dolnej części etykiety to swego

rodzaju legenda, do której konsument odwołuje się, interpretując wygląd „dużego słoneczka”. Jedyne „duże słoneczko” jest aktywną częścią etykiety, zmieniającą swoją barwę wraz z momentem przekroczenia granicznej temperatury.



Rys. 7. Wskaźnik czasowo-temperaturowy Cryolog® (eO)®

Źródło: opracowanie własne na podstawie: <http://www.cryolog.com/en/products/eo.html>.

Wskaźniki Cryolog® (eO)® dostępne są w 8 seriach. Każda seria etykiet różni się nasileniem zachodzących reakcji: etykiety serii B w temperaturze 8°C przybierają zabarwienie różowo-fioletowe już po 20 h. Analogiczna zmiana w przypadku etykiet z serii I, nastąpi dopiero po 114 h [Topcryo Range...].

Takie rozwiązanie pozwala na dopasowanie TTI (eO)® do specyficznych wymagań w odniesieniu do temperatury różnych grup żywności.

3.4. Biosensory

Żywność ulega zanieczyszczeniu patogenną i/lub niepatogenną mikroflorą podczas niemal każdego ogniwa łańcucha żywnościowego, w tym m.in. podczas jej: produkcji, przetwarzania, transportu, obrotu hurtowego i/lub detalicznego, a także w czasie przygotowywania posiłku, co jest istotnym czynnikiem niekorzystnie wpływającym na jakość i zdrowotne bezpieczeństwo żywności. Współczesne systemy dystrybucji artykułów żywnościowych o zasięgu międzynarodowym i międzykontynentalnym przyczyniły się do zintensyfikowania rozprzestrzeniania się wśród wielu społeczności wcześniej niespotykanych patogenów.

Wymagania konsumentów, rozwój technologii, przepisy prawne oraz obawy dotyczące pojawiających się nowych rodzajów zagrożeń mikrobiologicznych, w tym bioterroryzmu, są główną siłą napędową stymulującą postęp w wykrywaniu patogenów. Tradycyjne metody stosowane w analityce mikrobiologicznej, jak np. liczenie inkubowanych kultur i kolonii mikroorganizmów czy techniki molekularne, są obecnie powszechnie stosowane ze względu na wysoką selektywność i czułość. Ograniczenia

wynikające z bardzo dużej czasochłonności i pracochłonności tych metod przyczyniły się do opracowania metod umożliwiających wykonanie analiz mikrobiologicznych w ciągu kilkudziesięciu sekund w próbach o skomplikowanym składzie chemicznym, jak np. w żywności [Santos Pires i in. 2010].

Biosensory są instrumentalnym rodzajem wskaźników wykorzystywanych powszechnie np. w diagnostyce klinicznej i monitorowaniu środowiska naturalnego w celu wykrywania (w czasie rzeczywistym) m.in. obecności patogenów. Obszarem wykazującym zainteresowanie biosensoremami jest również przemysł opakowaniowy, m.in. opakowań inteligentnych. Zaadaptowanie biosensorów do celów opakowaniowych wymaga spełnienia kilku warunków m.in.: po względem możliwości integracji sensora z wewnętrzną częścią opakowania, zapewnienia łatwo rozróżnialnej reakcji na wynik pomiaru oraz niski koszt produkcji.

Skromne wyniki dotychczasowych badań odnoszących się do zastosowania biosensorów w opakowaniach inteligentnych sprawiają, że wykrywanie obecności zanieczyszczeń mikrobiologicznych przeprowadzane jest w sposób pośredni z wykorzystaniem sensorów ditlenku węgla [Santos Pires i in. 2010]. Wykrywanie namnażania się niepożądanych drobnoustrojów za pomocą sensorów CO₂ niesie z sobą jednak znaczne ograniczenia, głównie ze względu na brak możliwości ich zastosowania w opakowaniach wyprodukowanych w technologii MAP, cechujących się zazwyczaj wysokim procentowym udziałem CO₂ w wewnętrznej atmosferze opakowania [Kuswandi i in. 2011].

Działanie biosensorów oparte jest na reakcjach zachodzących pomiędzy związkami pochodzenia biologicznego (enzymy, antyciała, kwasy nukleinowe) a drobnoustrojami i/lub produktami ich metabolizmu. Wykrycie zanieczyszczenia patogenami i/lub ich metabolitów ilustrowane jest najczęściej za pomocą metod kolorymetrycznych, gdyż ten rodzaj detekcji jest najprostszy i najwygodniejszy do przeprowadzenia [Santos Pires i in. 2010].

Podobnie jak w przypadku uprzednio opisanych wskaźników czasowo-temperaturowych, również w obszarze biosensorów trwają intensywne prace nad wykorzystaniem polidiacetylenów (PDA) jako substancji odpowiedzialnych za zmianę barwy sensora. Pomimo jeszcze nie do końca zrozumiałego mechanizmu zmiany barwy, związki z tej grupy zogniskowały uwagę naukowców ze względu na swoje unikalne właściwości optyczne i szybką odpowiedź na bodźce zewnętrzne. Interesujące, szczególnie z punktu widzenia opakowań inteligentnych, są również dwie formy, które PDA mogą przybrać: unieruchomione jako cienka warstwa polimerowa (tzw. warstwy Langmuira) na stałym podłożu lub w postaci wzorowanych na liposomach pęcherzyków w roztworach. Zarówno pierwsze, jak i drugie rozwiązanie cechuje się istotnymi, ale różnymi właściwościami: pęcherzyki wytwarzane są w prostszy i znacząco bardziej powtarzalny sposób, monowarstwy natomiast mają bardziej ogólne zastosowanie i mogą być nałożone na np. inny polimer lub szkło [Santos Pires i in. 2010].

W 2010 roku zaprojektowany został biosensor wykorzystujący pęcherzyki kwasu PCDA wzbogaconego TDER (pochodna mannozy) do wykrywania bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Związki uwalniane z komórek bakteryjnych powodują w nim zmianę układu przestrzennego łańcuchów polimerowych PCDA i zmianę barwy roztworu z ciemnoniebieskiego na ciemnoczerwony. Wraz ze wzrostem populacji mikroorganizmów w próbce, zawieszona wykorzystana w sensorze przybiera barwę czerwoną o większej intensywności [Santos Pires i in. 2010].

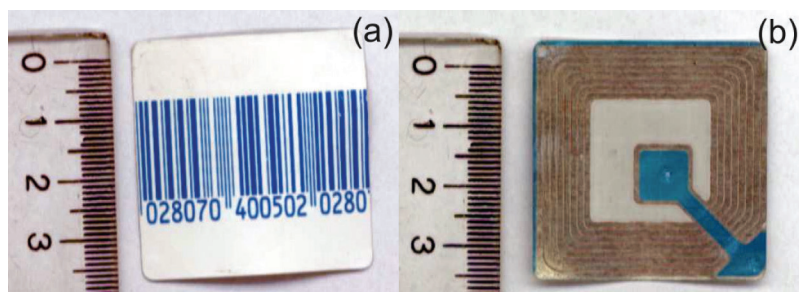
Biosensory bazujące na mechanizmie zmiany barwy polidiacetylenów charakteryzują się potencjalnie największą możliwością powszechnego zastosowania w inteligentnym opakowalnictwie żywności. Jednak nadal jeszcze znajdują się w fazie eksperymentalnej. Konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań mających na celu rozwój tej technologii, szczególnie w odniesieniu do zwiększenia czułości i zakresu zmiany barwy, a także stabilności termicznej [Santos Pires i in. 2010].

3.5. Układy RFID

Etykiety RFID są odrębnym rodzajem etykiet stosowanych w opakowaniach inteligentnych. Wykorzystują one informacje elektroniczne i ich bezprzewodowy transfer [Kuswandi i in. 2011]. RFID (*radio frequency identification* – identyfikacja z użyciem częstotliwości fal radiowych) jest technologią wykorzystywaną do przesyłania i przechowywania danych na scalonych układach elektronicznych (transponderach) za pomocą fal radiowych. Transpondery, nazywane również tagami lub znacznikami, przyjmują najczęściej postać samoprzylepnych etykiet z płaskim, cienkim układem elektronicznym. Każdy transponder wyposażony jest ponadto w zintegrowaną z układem antenę służącą do komunikacji z pozostałymi elementami systemu identyfikacji radiowej, tj. czytnikami. Czytnik emituje fale radiowe o niskiej mocy, które dostrajane są do częstotliwości ustalonej indywidualnie dla każdego transpondera, umożliwiając bezprzewodowy transfer danych na odległość od kilku centymetrów do nawet kilku metrów, w zależności od częstotliwości nadawanej fali. Emitowane przez czytnik pole elektromagnetyczne służy również do zasilania transponderów, które gromadzą energię w wbudowanych kondensatorach [Singh i in. 2008].

Przykładową etykietę RFID, stosowaną w inteligentnych opakowaniach żywności na polskim rynku, przedstawiono na rys. 8. Na widocznej dla konsumenta zewnętrznej stronie etykiety nadrukowany jest dodatkowo kod kreskowy (rys. 8a), co zapewnia kompatybilność etykiety (z jednoczesnym ograniczeniem jej funkcjonalności) ze starszym typem czytników. Wewnętrzna samoprzylepna strona etykiety (rys. 8b) zawiera układ scalony.

Istnieje wiele rodzajów transponderów RFID. Najczęściej wykorzystywanymi w etykietach opakowań inteligentnych są układy pasywne (niemające własnego źródła zasilania), przeznaczone tylko do odczytu, z danymi szyfrowanymi w trakcie przesyłania za pomocą fal radiowych o niskiej częstotliwości. Ten rodzaj fal nadaje się najbardziej do transferu danych przez produkty spożywcze o dużej zawartości



Rys. 8. Samoprzylepna etykieta RFID do zastosowań w obrocie detalicznym

Źródło: opracowanie własne.

wody (np. mięso), doskonale penetruje także niemetalowe powierzchnie. Pozostałe rodzaje transponderów, z uwzględnieniem różnych kryteriów klasyfikacji, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Klasyfikacja układów RFID

Układy RFID
Źródło zasilania:
<ul style="list-style-type: none"> • pasywne – nie posiadają własnego źródła zasilania, zasilane falami radiowymi czytnika, • aktywne – posiadają własne źródło zasilania.
Rodzaj szyfrowania danych:
<ul style="list-style-type: none"> • dane szyfrowane w trakcie transferu, • dane szyfrowane w pamięci transpondera, • dane szyfrowane w trakcie transferu i w pamięci transpondera.
Możliwość zapisu danych:
<ul style="list-style-type: none"> • tylko do odczytu, • umożliwiające jednokrotny zapis danych, • umożliwiające wielokrotny zapis danych.
Częstotliwość fal radiowych:
<ul style="list-style-type: none"> • niska częstotliwość (125-134 kHz), • wysoka częstotliwość (13,553-13,567 MHz), • ultrawysoka częstotliwość (400-1000 MHz), • mikrofałe (2,45 GHz).

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Czerniawski 2010].

Etykiety RFID są technologiczną kontynuacją kodów kreskowych powszechnie wykorzystywanych w logistyce i w handlu detalicznym. Zastąpienie standardowych kodów inteligentnymi etykietami RFID niesie ze sobą szereg zalet. Etykiety RFID mogą być wykorzystywane w miejscach, w których etykiety z kodami kreskowymi się nie sprawdzają, np. ze względu na niekorzystne warunki środowiskowe (duża

wilgotność względna powietrza, niska temperatura, zabrudzenia). Ze względu na wykorzystanie w RFID układów scalonych możliwe jest zapisanie w pamięci etykiety nawet do 1 megabajta danych. Bezpośrednią korzyść wynikającą z takiego rozwiązania doskonale ilustruje następujący przykład: standardowe, drukowane kody kreskowe umożliwiają przechowanie informacji dotyczącej jedynie nazwy i rodzaju konkretnego produktu żywnościowego – np. jogurt naturalny o masie 500 g. Każde opakowanie tego jogurtu ma na opakowaniu ten sam kod kreskowy. Zastosowanie etykiety RFID pozwala na nadanie każdemu opakowaniu jogurtu indywidualnego oznaczenia, co przy odpowiednim rozmieszczeniu czytników RFID, umożliwia dokładne monitorowanie trasy pokonywanej przez produkt w łańcuchu dostaw [Czer-niawski 2010]. Takie zastosowanie inteligentnych etykiet radiowych jest szczególnie istotne z uwagi na obowiązkową identyfikowalność wyrobu przez producenta, wprowadzoną na mocy prawodawstwa Unii Europejskiej.

Przewiduje się, że etykiety RFID zastąpią wspólnie powszechnie stosowane kody kreskowe dopiero za kilka lat. Główną przeszkodą w rozwoju tej technologii są wysokie koszty zarówno samych etykiet, jak i czytników oraz oprogramowania sterującego systemem. Koszt jednostkowy etykiety z klasycznymi kodami kreskowymi wynosi kilka groszy, co w porównaniu z kosztem wytworzenia etykiety RFID, wahającej się w przedziale 2 do ponad 4 zł, jest wartością o kilkaset procent mniejszą. Czynnikiem w znacznym stopniu wpływającym na obniżenie kosztów produkcji etykiet RFID jest opracowanie nowych metod ich wytwarzania. Współczesna technologia, oparta na układach scalonych wykonanych z krzemowych półprzewodników, zostanie prawdopodobnie w nieodległej przyszłości wyparta przez nadrukowywanie układów na powierzchnię opakowań polimerowych za pomocą odpowiednio zmodyfikowanych przemysłowych drukarek. Pozwoliłoby to na zmniejszenie kosztów wynikające ze skrócenia procesu technologicznego i obniżenia zapotrzebowania energetycznego w wyniku stosowania niższej temperatury [Briand i in. 2011].

4. Podsumowanie

Współcześnie w Polsce obserwuje się początkowe etapy stosowania innowacyjnych opakowań inteligentnych. W handlu detalicznym żywnością już są wykorzystywane etykiety RFID, a Grupa Żywiec SA wprowadziła kilka lat temu termoaktywne etykiety na butelkach piwa.

Opakowania inteligentne są przyszłościowym kierunkiem rozwoju opakowań żywności i w najbliższych latach należy spodziewać się ich komercyjnego sukcesu na polskim rynku. Na taką sytuację niewątpliwie będą miały wpływ również stale doskonalone technologie ich produkcji oraz wiedza nagromadzona wraz z upływem czasu zarówno przez producentów, jak i konsumentów o mechanizmach funkcjonowania tych opakowań i skuteczności ich działania w zapewnieniu bezpieczeństwa żywności.

Literatura

- Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.
- Briand D., Molina-Lopez F., Quintero A., Ataman C., *Why going towards plastic and flexible sensors?*, „Procedia Engineering” 2011, no. 25, s. 8-15.
- CheckPoint® I and III Products, <http://www.vitsab.com/Products2.htm> (28.04.2012).
- Cichoń M., Lesiów T., *Innowacyjne opakowania inteligentne w przemyśle spożywczy*, [w:] *Rola innowacyjności w kształtowaniu jakości*, red. J. Żuchowski, R. Zieliński, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji + PIB, Radom 2012, s. 122-130.
- Czerniawski M., *Prawne aspekty identyfikacji z użyciem fal radiowych (RFID)*, „Kwartalnik Prawa Publicznego” 2010, no. 3, s. 95-116.
- Dainellia D., Gontard N., Spyropoulos D., Zondervan-van den Beuken E., Tobback P., *Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns*, „Trends in Food Science & Technology” 2008, no. 19, s. 103-112.
- Dobrucka R., *Nowa era opakowań*, „Przemysł Farmaceutyczny” 2012, no. 2, s. 52-54.
- Ellouze M., Augustin J.-C., *Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products*, „International Journal of Food Microbiology” 2010, no. 138, s. 119-129.
- Han J., *Innovations in Food Packaging*, Elsevier Ltd., Amsterdam 2005.
- Hęś M., Korczak J., *Wpływ różnych czynników na szybkość utleniania się lipidów mięsa*, „Nauka Przyroda Technologia” 2007, no. 3, s. 1-11.
- Kaczmarczyk S., *Badania marketingowe – podstawy metodyczne*, Polskie Wyd. Ekonomiczne, Warszawa 2011.
- Kerry J.P., O’Grady M.N., Hogan S.A., *Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review*, „Meat Science” 2006, no. 74, s. 113-130.
- Kozak W., Cierpiszewski R., *Opakowania inteligentne*, „Przemysł Spożywczy” 2010, nr 3, s. 36-39.
- Kraszewska J., Wzorek W., Wojtasik I., *Wpływ warunków hodowli szczepów z gatunku Lactobacillus plantarum na ich aktywność antagonistyczną*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość” 2006, nr 47, s. 153-161.
- Kubera H., Korzeniowski A., Foltynoowicz Z., *Postęp w rozwoju opakowalnictwa na świecie*, „Opakowanie” 1999, nr 5, s. 12-16.
- Kuswandi B., Wicaksono Y., Abdullah A., Yook Heng L., *Smart packaging: sensors for monitoring of food quality and safety*, „Sensing & Instrumentation for Food Quality and Safety” 2011, no. 5, s. 137-146.
- Makala H., *Trendy na rynku opakowań do żywności. Opakowania aktywne i inteligentne*, „Opakowanie” 2010, nr 11, s. 23-25.
- Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 2, Wiley Interscience, London 2007.
- McEvoy K., von Bültzingslöwen C., McDonagh C., *Optical sensors for application in intelligent food packaging technology*, „Analytica Chimica Acta” 2003, no. 480, s. 275-283.
- McMurry J., *Chemia organiczna*, t. 3, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- Mendoza T., *Kinetic parameter estimation of Time-temperature Integrators intended for use with packaged fresh seafood*, http://etd.fcla.edu/UF/UFE0002820/mendoza_t.pdf (28.04.2012).
- Mills A., *Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food*, „Chemical Society Reviews” 2005, no. 34, s. 1003-1011.
- Mills A., Lawrie K., Bardin J., Apedaile A., Skinner G., O’Rourke C., *An O₂ smart plastic film for packaging*, „The Royal Society of Chemistry” 2012, no. 137, s. 106-112.
- Modified metals change color in the presence of particular gases*, <http://www.sciencedaily.com/releases/2011/07/110721131159.htm> (28.07.2013).
- Nair R., Vijaya R., *Photonic crystal sensors: An overview*, „Progress in Quantum Electronics” 2010, no. 34, s. 89-134.

- Neethirajan S., Jayas D., Sadistap S., *Carbon dioxide (CO₂) sensors for the agri-food industry – a review*, „Food Bioprocess Technology” 2010, no. 2, s. 115-121.
- Nopwinyuwong A., Trevanich S., *Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage*, „Talanta” 2010, no. 81, s. 1126-1132.
- Nowacka M., Niemczuk D., *Nowoczesne materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością oraz ich wpływ na bezpieczeństwo żywności*, „Opakowanie” 2012, nr 6, s. 64-68.
- Puligundla P., Jung J., Ko S., *Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications*, „Food Control” 2012, 25, s. 328-333.
- Pursiainen O., Baumberg J., Winkler H., Viel B., Spahn P., Ruhl T., *Nanoparticle-tuned structural color from polymer opals*, „Optics Express” 2007, no. 15, s. 9553-9561.
- Restuccia D., Spizzirri U., Parisi O., Cirillo G., Curcio M., Iemma F., Puoci F., Vinci G., Picci N., *New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications*, „Food Control” 2010, no. 21, s. 1425-1435.
- Santos Pires A., Soares N., Mendes da Silva L., Andrade N., *Polydiacetylene as a biosensor: fundamentals and applications in the food industry*, „Food Bioprocess Technology” 2010, no. 3, s. 172-181.
- Shin J., Braun P.V., Lee W., *Fast response photonic crystal pH sensor based on template photo-polymerized hydrogel inverse opal*, „Sensors and Actuators B” 2010, no. 150, s. 183-190.
- Simpson R., Almonacid S., Nunez H., Pinto M., Abakarov A., *Time-Temperature Indicator to monitor cold chain distribution of fresh salmon (Salmo Salar)*, „Journal of Food Process Engineering” 2012, vol. 35, no. 5, s. 742-750.
- Singh S., McCartney M., Clarke R., *RFID research and testing for packages of apparel, consumer goods and fresh produce in the retail distribution environment*, „Packaging Technology and Science” 2008, vol. 21, no. 2, s. 91-102.
- Sykut B., Kowalik K., Drożdźiel P., *Współczesne opakowania dla przemysłu spożywczego*, NIT, 2013 (w druku).
- Topcryo Range*, http://www.cryolog.com/images/pdf/topcryo_gamme_en_new.pdf (28.04.2012).
- Trzcńska M., *Opakowania aktywne i inteligentne – w badaniach i w praktyce przemysłu spożywczego*, „Przegląd Piekarski i Cukierniczy” 2007, no. 7, s. 4-7.
- Tsironi T., Gogou E., Velliou E., *Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna*, „International Journal of Food Microbiology” 2008, no. 128, s. 108-115.
- Wasik D., *Kryształy fotoniczne – półprzewodniki światła*, <http://wayback.archive.org/web/20100306153300/http://ptf.fuw.edu.pl/ow/wasik02.html> (20.05.2013).
- Yam K., Takhistow P., Miltz J., *Intelligent Packaging: Concepts and Applications*, „Journal of Food Science” 2005, no. 70, s. 1-10.
- Ziajka S. (red.), *Mleczarstwo I*, Wyd. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2008.

PRINCIPLE OF INNOVATIVE SMART PACKAGING OPERATION IN FOOD INDUSTRY. REVIEW PAPER

Summary: The paper explains the action of the smart packaging. CO₂ and O₂ sensors, used in the MAP packaging, using colored chemical reactions in their action show the integrity of the packaging and/or the freshness and safety of a product. The mechanism of the colour change, relying on chemical and microbiological reactions, is used in time-temperature indicators: in prepackaged food that requires strict conservation temperature regime and biosensors for the detection of the presence of microbiological contamination in food. RFID tags are a separate type of labels in smart packaging, using electronic information in Wi-Fi.

Keywords: smart packaging, gas sensors, indicators of TTI, biosensors, RFID labels.